



CONFÉDÉRATION SUISSE

BUREAU FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Classification :

48 a, 5/32

21 g, 31/02

Int. Cl. :

C 23 b 5/32

H 01 d

Numéro de la demande :

79106/59

Date de dépôt :

6 octobre 1959, 17 h.

Priorités :

USA, 7, 14 novembre 1958  
et 2 avril 1959  
(827412, 773843, 803585)

Brevet délivré le

31 mai 1965

Exposé d'invention publié le 30 octobre 1965

R

## BREVET PRINCIPAL

The National Cash Register Company, Dayton (Ohio, USA)

Bain électrolytique pour la production de revêtement ferro-magnétique

Les inventeurs ont renoncé à être mentionnés comme tels

La présente invention se rapporte à un bain électrolytique utilisable notamment pour la fabrication d'éléments ferromagnétiques de mémoire, par exemple des fils munis d'un revêtement, des noyaux en forme de bobine ou de tore et aux autres éléments analogues pouvant être appliqués à des calculatrices électroniques et à des systèmes de traitement de données, éléments qui possèdent des caractéristiques magnétiques largement améliorées.

Dans la plupart des applications concernant les calculatrices électroniques et les systèmes de traitement de données, il est généralement souhaitable que les éléments magnétiques de mémoire soient de dimensions relativement petites, que leurs connexions électriques dans les circuits n'exigent qu'une dépense de temps et d'énergie négligeable, qu'ils soient matériellement robustes et de fabrication économique par les techniques de production en grande série, qu'ils possèdent une rémanence magnétique relativement élevée et une force coercitive relativement faible, des temps de commutation de l'ordre de quelques microsecondes au plus, et en outre des caractéristiques d'hystérésis sensiblement rectangulaires, produisant des rapports signal/bruit élevés.

Diverses tentatives ont été faites jusqu'à présent en vue de produire de tels éléments magnétiques de mémoire à des fins de mise en mémoire d'information, en munissant un porteur conducteur de l'électricité d'un revêtement relativement simple en alliage magnétique. Bien que les techniques actuelles de dépôt électrolytique offrent des possibilités pratiquement illimitées dans la fabrication de tels éléments, on n'a pas réussi à produire à ce jour des éléments magnétiques de mémoire possédant toutes les caractéristiques mentionnées ci-dessus.

L'invention a pour objet un bain électrolytique aqueux pour la production d'un revêtement ferro-

magnétique, par un processus de dépôt sur un support électroconducteur formant la cathode, le bain comprenant des ions fer et nickel comme constituants essentiels et un agent de formation d'ions complexes, ce bain étant caractérisé en ce que les ions fer ont une concentration comprise entre 0,4 et 16 g/l et les ions nickel entre 3 et 10 g/l, le pH du bain se situant entre 3,5 et 9,5.

L'invention sera mieux comprise à l'aide de la description ci-après de trois modes de réalisation préférentiels donnés à titre d'exemple.

*Premier mode de réalisation*

Le bain de dépôt contient de préférence des sels simples de fer et de nickel sous forme complexe, dans lesquels le fer est initialement ajouté soit sous forme de sel ferreux, soit sous forme de chlorure ferreux ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et/ou sous forme de sel ferrique tel que le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Le nickel est de préférence ajouté au bain de revêtement sous forme d'un simple chlorure de nickel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Du point de vue de la facilité de se les procurer dans le commerce, on préfère les chlorures, mais tout sel de fer et de nickel peut être utilisé pourvu que l'anion ne provoque pas de précipitation de tout le système. Toutefois, après cette addition, le fer et le nickel peuvent apparaître sous diverses formes, par exemple d'hydrates, d'amines complexes, de chélates métalliques et de complexes d'autres agents additifs. La forme sous laquelle le nickel et le fer se trouvent dans un système donné dépend de plusieurs facteurs tels que le pH du bain, la température, les concentrations de nickel, de fer, d'ammonium, d'agents chélatants, d'agents additifs et d'agents de formation d'ions complexes. C'est en faisant varier ces facteurs qu'on obtient une large gamme de propriétés magnétiques. Le nickel et le fer dans la masse de la solution ne sont pas nécessaire-

ment sous les mêmes formes que celles qui se produisent dans ce qu'on appelle « la double couche » à la cathode. Ces dernières espèces sont celles qui provoquent réellement le dépôt et sont de la plus grande importance dans la détermination des propriétés magnétiques du dépôt. Toutefois, les espèces présentes dans la masse de la solution sont importantes dans la détermination de la nature et de la concentration des espèces qui sont présentes dans la double couche cathodique.

Etant donné que les oxydes hydratés du fer commencent à précipiter même en solution acide, il est nécessaire d'utiliser un agent de formation d'ions complexes pour les maintenir en solution dans le bain. L'agent de formation d'ions complexes préféré à cet effet est le citrate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_3\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Toutefois, toute matière qui forme un complexe avec les ions fer de solubilité et de stabilité suffisantes se trouve être appropriée comme agent de formation d'ions complexes. Par exemple, des agents de formation d'ions complexes qui peuvent être utilisés avec égal succès sont le citrate de sodium  $(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  et le citrate de potassium  $(\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ . Divers acides tels que l'acide citrique  $(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ , l'acide glycolique  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)$ , l'acide aspartique  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N})$  et le sel de sodium de l'acide éthylène-diamine-tétraacétique  $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_4\text{Na}_4)$ , etc., peuvent être utilisés pourvu qu'il n'y ait aucune chute du potentiel électrolytique du complexe, par exemple par suite de l'intervention d'une oxydation anodique au cours du procédé de dépôt, ce qui pourrait constituer des produits d'oxydation à l'anode modifiant ainsi le bain de dépôt et par conséquent les propriétés magnétiques du dépôt cathodique.

En fait, la fonction essentielle de l'agent de formation d'ions complexes est de servir de réserve soluble d'ions fer et nickel, à partir desquels se forment, par équilibre dynamique, les complexes qui entraînent réellement le dépôt. L'agent de formation de complexe doit se trouver dans le bain avec une concentration propre à fournir le fer et le nickel suffisamment rapidement d'après les lois de l'équilibre pour fournir une concentration appropriée de ces complexes pour le dépôt, mais, toutefois, cette rapidité ne doit pas être suffisante pour former une quantité appréciable d'autres complexes dont les limites de solubilité seraient dépassées de manière à provoquer leur précipitation dans le bain. Du fait que l'agent de formation d'ions complexes détermine partiellement la concentration des réactifs présents dans le bain, le choix de l'agent particulier utilisé a un effet sur la composition et la structure et par conséquent sur les propriétés magnétiques du dépôt cathodique et cette influence peut être modifiée par les autres constituants du système électrolytique. Dans les bains préférés, il est souhaitable de maintenir un rapport moléculaire minimum de 1 : 1 entre les concentrations relatives des ions citrate et fer.

On ajoute de préférence l'ammoniaque au bain de dépôt, sous forme d'hydroxyde d'ammonium

$(\text{NH}_4\text{OH})$  pour en contrôler le pH. Même s'il est possible d'utiliser les bains préférés pour préparer des dépôts cathodiques ayant certaines propriétés magnétiques sans addition d'ammoniaque, il est souhaitable de donner aux bains en question un pH compris entre 7,5 et 9,5, de préférence 8,5. On pense que l'ammoniaque, en dehors du fait qu'elle contrôle le pH, modifie le bain par l'intermédiaire de formations complexes et fait partie des complexes jouant le rôle de réserve d'ions qui entraînent le dépôt. On a constaté que les amines étaient moins appropriées que l'ammoniaque pour le contrôle du pH du bain, toutefois des bases ne participant pas à la formation d'ions complexes telles que l'hydroxyde de sodium  $(\text{NaOH})$  et l'hydroxyde de potassium  $(\text{KOH})$  peuvent être utilisées avec un égal succès, pourvu que les quantités ajoutées aux bains de citrate soient insuffisantes pour y provoquer une précipitation. Comme on fait, de préférence, travailler le bain à une température de l'ordre de  $98^\circ\text{C}$ , la concentration en ammonium est réduite par la vaporisation et par conséquent il est nécessaire de reconstituer continuellement la concentration en hydroxyde d'ammonium dans le bain, en vue de maintenir son pH à la valeur préférée de 8,5.

On ajoute de préférence l'ammonium au bain sous forme de chlorure d'ammonium  $(\text{NH}_4\text{Cl})$ . Comme les ions ammonium ont un effet commun sur les complexes d'ammoniaque, on pense qu'ils ont une action sur la concentration des espèces ioniques présentes dans le système et affectent par conséquent la structure et, par suite, les propriétés magnétiques du dépôt. On peut utiliser avec égal succès d'autres sels d'ammonium, à savoir le sulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , pourvu qu'il ne se produise pas de précipitation dans le bain par suite de ces additions.

On a trouvé que lorsqu'on ajoute de très petites quantités de certains additifs au bain qu'on vient de décrire, des changements considérables interviennent dans l'orientation cristalline du dépôt et provoquent à leur tour un changement correspondant des propriétés magnétiques. Par exemple, on a découvert que l'addition sélective de thio-urée  $(\text{CN}_2\text{H}_4\text{S})$  au bain, abaisse la force coercitive du dépôt. On pense que cet additif est adsorbé à la cathode et/ou réagit avec les espèces du dépôt pour en former des complexes ioniques qui sont également facilement adsorbés à la cathode. On a remarqué, par microscopie électronique, que l'addition de thio-urée provoque une orientation (111) du cristal dans le dépôt. Quand on n'ajoute pas de thio-urée au bain, il se forme un dépôt orienté dans n'importe quel sens. L'addition de thio-urée modifie également le rapport du fer au nickel dans le dépôt.

Le dépôt simultané de fer et de nickel en présence de l'additif se produit à un potentiel de dépôt plus faible en l'absence de l'additif. Le complexe formé entre l'agent additif et les espèces initiales du dépôt peut être décelé par un changement du potentiel de

de demi-onde polarographique, tandis que l'adsorption de l'agent additif peut être déterminée par un abaissement du maximum polarographique. Ainsi, on a conclu que tout additif qui forme des complexes avec les espèces initiales du dépôt, complexes facilement adsorbés à la cathode ou qui est adsorbé lui-même à la cathode et forme des complexes avec les espèces initiales du dépôt, est approprié à son emploi comme additif dans le type de bain à complexes.

D'autres composés appropriés à leur emploi comme agent additif avec un égal succès dans les buts mentionnés ci-dessus, sont constitués par d'autres thio-urées solubles substituées telles que la 1-1-diphényl-thio-urée, la 1-3-diphényl-2-thio-urée ( $C_{13}H_{12}N_2S$ ), l'allylthio-urée ( $C_4H_8N_2S$ ), l'éthylthio-urée ( $C_3H_8N_2S$ ), etc. Les thio-amides solubles telles que la thio-acétamide ( $C_2H_5NS$ ), les thio-cyanates solubles tels que le thio-cyanate de potassium (KSCN) et les thio-sulfates solubles, tels que le thio-sulfate de sodium ( $Na_2S_2O_3$ ); etc.

Le degré d'additif requis dépend des concentrations des autres constituants du bain, des conditions

de dépôt et des propriétés magnétiques particulières qu'on désire obtenir. Par exemple, dans un bain donné pour les densités de courant les plus fortes, il est habituellement nécessaire d'utiliser de plus grandes quantités d'agent additif pour obtenir le même ensemble de propriétés magnétiques que précédemment. Par conséquent, on se rendra compte que la concentration de l'additif dans le bain est critique pour un ensemble donné de conditions du bain.

Dans les tableaux 1 à 6 ci-dessous, on voit des bains électrolytiques ayant des compositions conformes à l'invention. Il faut noter que, dans la première moitié de chaque tableau, on donne la concentration de chaque composé dans le bain réel, mesurée en grammes/litre de solution aqueuse, dans la moitié inférieure de chaque tableau on donne la concentration en grammes/litre de solution aqueuse de chaque constituant présent dans la solution tel que le fournit chaque composé. Dans chaque cas, les concentrations minimum, optimum et maximum de chaque composé et de chaque constituant sont données sous forme de tableau.

Tableau N° 1

Composés	Minimum	Optimum	Maximum
Chlorure ferreux ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ )	40	50	55
Chlorure de nickel ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ )	10	20	40
Citrate d'ammonium $[(NH_4)_3HC_6H_5O_7 \cdot 2H_2O]$	105	125	135
Chlorure d'ammonium ( $NH_4Cl$ )	35	50	100
pH (addition d'hydroxyde d'ammonium)	7.5	8.5	9.5

  

Constituants	Minimum	Optimum	Maximum
ion ferreux	12	14	16
ion nickel	3	5	10

Tableau N° 2

Composés	Minimum	Optimum	Maximum
Chlorure ferreux ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ )	45	50	55
Chlorure de nickel ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ )	10	20	40
Citrate d'ammonium $[(NH_4)_3HC_6H_5O_7 \cdot 2H_2O]$	105	125	135
Chlorure d'ammonium ( $NH_4Cl$ )	35	50	100
Thio-urée ( $CN_2H_4S$ )	.002	.02	1
pH (addition d'hydroxyde d'ammonium)	7.5	8.5	9.5

  

Constituants	Minimum	Optimum	Maximum
ion ferreux	12	14	16
ion nickel	3	5	10
ion citrate	88	104	113

Tableau N° 3

Composés	Minimum	Optimum	Maximum
Chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	4	6	15
Chlorure de nickel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	10	20	40
Citrate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	40	50	125
Chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	25	50	75
pH (addition d'hydroxyde d'ammonium)	7.5	8.5	9.5

  

Constituants	Minimum	Optimum	Maximum
ion ferrique	0,7	1	3
ion nickel	3	5	10
ion citrate	88	104	113
ion ammonium	12	17	34

Tableau N° 4

Composés	Minimum	Optimum	Maximum
Chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	4	6	15
Chlorure de nickel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	10	20	40
Citrate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	40	50	125
Chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	25	50	75
Thio-urée ( $\text{CN}_2\text{H}_4\text{S}$ )	.002	.02	1
pH (addition d'hydroxyde d'ammonium)	7.5	8.5	9.5

  

Constituants	Minimum	Optimum	Maximum
ion ferrique	.7	1	3
ion nickel	3	5	10
ion citrate	33	42	104

Tableau N° 5

Composés	Minimum	Optimum	Maximum
Chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	13	15	17
Chlorure ferreux ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	32	35	38
Chlorure de nickel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	10	20	40
Citrate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	105	125	135
Chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	35	50	100
pH (addition d'hydroxyde d'ammonium)	7.5	8.5	9.5

  

Constituants	Minimum	Optimum	Maximum
ion ferrique	3	4	5
ion ferreux	9	10	11
ion nickel	3	5	10
ion citrate	88	104	113

Tableau N° 6

Composés	Minimum	Optimum	Maximum
Chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	13	15	17
Chlorure ferreux ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	32	35	38
Chlorure de nickel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	10	20	40
Citrate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	105	125	135
Chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	35	50	100
Thio-urée ( $\text{CN}_2\text{H}_4\text{S}$ )	.002	.02	1
pH (addition d'hydroxyde d'ammonium)	7.5	8.5	9.5

  

Constituants	Minimum	Optimum	Maximum
ion ferrique	3	4	5
ion ferreux	9	10	11
ion nickel	3	5	10
ion citrate	88	104	113

Le choix de la matière anodique ne s'effectuera pas arbitrairement, bien que des anodes de fer, de nickel et de tungstène et de leurs alliages peuvent être utilisées avec succès pourvu que la formation de boues qui prennent naissance à la cathode ne pénètre pas dans le bain. L'un des facteurs importants relatifs au choix de la matière anodique est l'oxydation dans le système. Par conséquent, les anodes inertes telles que le platine ou analogues peuvent être utilisées, pourvu qu'elles n'entraînent pas une oxydation excessive dans le système. On utilise une anode fer-nickel dans les bains des tableaux N° 5 et 6 du fait qu'elle tend à reconstituer la concentration du bain en ions fer et nickel. Toutefois, il est habituellement nécessaire d'ajouter continuellement des solutions de fer et de nickel au bain, afin de maintenir leur concentration constante au cours du processus de dépôt. Dans les bains des tableaux N° 1, 2 et 4, on utilise une anode de platine, tandis que dans le bain du tableau N° 3 on utilise une anode de tungstène.

Dans les bains qui utilisent, comme additif, la thio-urée, on peut utiliser une anode de tungstène du fait que cet additif empêche le dépôt de tungstène à la cathode.

La densité de courant appliquée dans le procédé de dépôt n'est pas critique et peut, par exemple, aller de 50 à 55 ampères par mètre carré de surface de support exposée dans les bains des tableaux N° 5 et 6. Toutefois, on préfère utiliser une densité de courant d'environ 40 ampères par mètre carré. Dans les bains des tableaux N° 1 à 4, la densité de courant peut aller de 25 à 100 ampères environ par mètre carré, mais on préfère utiliser une densité de 55 ampères. La den-

sité de courant détermine principalement la vitesse de dépôt des ions métalliques sur la cathode et affecte également la vitesse de diffusion dans la pellicule cathodique, ce qui influence la quantité des espèces déposées qui doivent être en équilibre avec les complexes jouant le rôle de réserve. Par conséquent, les constituants du bain et la densité de courant doivent être compatibles dans le procédé et la densité de courant ne peut pas être choisie arbitrairement. Comme la densité de courant est un des facteurs principaux qui détermine la structure du dépôt, il est généralement nécessaire de modifier le système de dépôt pour permettre l'application d'une densité de courant particulière.

A sa sortie du bain, l'élément ferromagnétique est rincé et séché et est alors prêt à être incorporé dans les circuits électriques des calculatrices électroniques actuelles et des systèmes de traitement de données et à travailler en éléments de mémoire en courants coïncidants.

#### Variante du premier mode de réalisation

Afin de produire un dispositif magnétique de mémoire du type à torsion par dépôt électrique, dans lequel le dépôt électrique a pour caractéristiques d'être sensiblement exempt d'effort torsionnel mécanique, on peut préparer l'un des bains électrolytiques conformément au tableau N° 7 ci-après, de manière similaire aux bains des tableaux N° 1 à 6 et le pH du bain réglé à 8,5 environ, par addition d'une quantité appropriée d'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Tableau N° 7

Composés	Bain 1	Bain 2	Bain 3
Chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	8	13	8
Chlorure ferreux ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	—	12	—
Chlorure de nickel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	20	10	20
Chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	50	50	50
Molybdate de sodium ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	1	—	—
Citrate de sodium ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	—	125	—
Citrate d'ammonium ( $[\text{NH}_4]_3\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	40	—	40
Constituants			
Concentration en ions ferriques	1,7	3	1,7
Concentration en ions ferreux	—	3,4	—
Concentration en ions nickel	5	3	5
Concentration en ions molybdène	0,4	—	—

La température de l'électrolyte est de préférence réglée à environ 90° C et celui-ci est introduit dans une cuve d'électrolyse en acier garni de caoutchouc ou autre récipient équivalent en matière plastique inerte.

Le support sur lequel doit être formé le dépôt électrolytique peut être composé de l'une quelconque de plusieurs matières conductrices de l'électricité, comme dans le cas du premier mode de réalisation et la forme matérielle du support n'est pas critique. Dans certaines applications, on préfère que le support ait la forme d'un fil en bronze phosphoreux de diamètre d'environ 2/10 mm. Toutefois, comme des efforts indésirables tendent à modifier les propriétés magnétiques du dépôt, il est généralement nécessaire d'emballer le dispositif. Ce problème est cependant supprimé par dépôt du revêtement ferromagnétique sur un support tubulaire ou creux, du fait qu'un tube est plus rigide qu'un support plein de même diamètre. La structure tubulaire offre cet avantage supplémentaire que des enroulements de lecture d'excitation et/ou d'inhibition peuvent commodément y être bobinés. Dans tous les cas, il est bien entendu nécessaire de nettoyer le support métallique avant dépôt, qu'il soit creux ou non, suivant un procédé classique.

Comme dans le cas des bains conformes au premier mode de réalisation, on ne peut effectuer arbitrairement le choix de la matière anodique. Toutefois, on peut utiliser avec succès des anodes en molybdène, en tungstène, en fer-nickel ou en fer-nickel-molybdène, pourvu que toute formation de boues qui se produit à l'anode ne pénètre pas dans le bain. L'un des facteurs importants, concernant le choix de la matière d'anode, est l'oxydation dans le système. Par conséquent, on

peut utiliser des anodes inertes, par exemple en platine et matières analogues, à la condition qu'il ne se produise pas une oxydation excessive. On a constaté qu'en utilisant l'un ou l'autre des bains 1 et 3 du tableau N° 7, on préfère les anodes en molybdène du fait qu'elles n'ont pas besoin d'être « emballées » et ont tendance à recharger le bain et/ou à l'alimenter en ions molybdène. Quand on utilise le bain N° 2 du tableau N° 7, on préfère une anode en tungstène. Même lorsqu'on utilise une anode en molybdène avec le bain N° 1 du tableau N° 7, il peut être nécessaire d'ajouter continuellement au bain une solution de molybdate, afin de maintenir la concentration constante à la valeur désirée. On pense que les ions ferreux et ferriques existent dans la masse du bain sous forme de complexe anionique soluble et, en outre, que le rapport des ions ferreux aux ions ferriques a une importance primordiale en ce qui concerne la composition et la production de la direction privilégiée de l'orientation du dépôt électrolytique au moyen de la croissance cristalline, et de l'orientation qui la concerne.

Toutefois, on a remarqué que la direction désirée de l'orientation cristalline est obtenue même si l'on permet des variations du rapport des ions ferreux aux ions ferriques allant de zéro à dix, comme on le montre dans la concentration des constituants du bain N° 1, 2 ou 3 du tableau N° 7. Par conséquent, il peut être nécessaire d'ajouter continuellement les solutions de fer à chacun des bains pour maintenir leur concentration constante à leurs valeurs respectives au cours de tout le processus de dépôt.

La densité de courant impliquée dans le processus de dépôt n'est pas critique et peut, par exemple, aller

de 250 à 1000 et, de préférence, être égale à 500 ampères par 10 dm<sup>2</sup> de surface de support exposée dans les bains N<sup>os</sup> 1 et 3 du tableau N<sup>o</sup> 7, et de 50 à 500, de préférence 380 ampères par 10 dm<sup>2</sup> dans le bain N<sup>o</sup> 2 selon le tableau.

A sa sortie du bain, l'élément ferromagnétique est rincé, puis séché et est alors prêt à être incorporé dans les circuits électriques, par exemple d'une calculatrice électronique, et à fonctionner de la même manière que les dispositifs de mémoire magnétiques du type à torsion préalablement décrits.

#### Second mode de réalisation

Ce bain de dépôt comprend de préférence des sels simples de fer et de nickel sous forme complexée, en même temps que du molybdène également sous forme complexée.

Le molybdène (VI) a le plus grand effet dans le bain de dépôt. On l'ajoute de préférence sous forme de molybdate de sodium ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Toutefois, le molybdène peut être ajouté sous forme d'autres composés pourvu qu'il ne provoque aucune précipitation dans l'ensemble du système. Par exemple, on peut ajouter le molybdène sous forme d'acide molybdique ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) d'acide phosphomolybdique ( $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ), de molybdate de potassium ( $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), de molybdate d'ammonium [ $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], l'heptamolybdate d'ammonium [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{21} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] de trioxyde de molybdène ( $\text{MoO}_3$ ); etc. Toutefois, la concentration de molybdène (VI) est critique et la concentration optimum dépend de l'état global du système. En fait, dans le bain conforme

à ce mode de réalisation, si la concentration en molybdate est excessive, par exemple si sa concentration ionique dépasse environ 2 g/l, il ne se produit aucun dépôt ou seulement peu de dépôt. On a constaté que le molybdate affecte un tel bain comme des agents additifs, en ce sens que, par exemple, le molybdate diminue le potentiel de décharge du processus de dépôt, et l'on pense qu'il forme des complexes avec le fer et/ou le nickel qui constituent le bain.

Il est nécessaire d'utiliser un agent de formation de complexe pour maintenir le bain en solution, les agents de formation de complexe mentionnés à propos du premier mode de réalisation étant appropriés au second mode. On a remarqué que la fonction essentielle de tels agents est de constituer une réserve soluble d'ions fer, nickel et/ou molybdène (VI) à partir de laquelle sont formés par équilibre dynamique les ions qui provoquent réellement le dépôt.

L'ammonium ou d'autres bases appropriées non susceptibles de former des complexes et prises en quantité insuffisante pour provoquer une précipitation, sont ajoutées au bain sous forme d'hydroxyde d'ammonium pour commander le pH du bain d'une manière similaire à celle qu'on a décrite à propos du premier mode de réalisation.

De même, on ajoute de l'ammonium sous forme de chlorure d'ammonium ou autres sels d'ammonium qui ne provoquent pas de précipitation du fait de leur addition.

Aux tableaux N<sup>os</sup> 8 et 9 ci-dessous, on donne deux formes de bains électrolytiques ayant des compositions préférées. Ces tableaux ont la même disposition que les tableaux N<sup>os</sup> 1 à 6.

Tableau N<sup>o</sup> 8

Composés	Minimum	Optimum	Maximum
Chlorure ferreux ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	45	50	55
Chlorure de nickel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	10	20	40
Molybdate de sodium ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	.5	1	3
Citrate d'ammonium [ $(\text{NH}_4)_3\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]	105	125	135
Chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	35	50	100

  

Constituants	Minimum	Optimum	Maximum
Concentration en ions ferreux	12	14	16
Concentration en ions nickel	3	5	10
Concentration en ions molybdène (VI)	0,2	.4	1
Concentration en ions citrate	88	104	113

Tableau N° 9

Composés	Minimum	Optimum	Maximum
Chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	4	6	15
Chlorure de nickel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	10	20	40
Molybdate de sodium ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	.5	1	3
Citrate d'ammonium [ $(\text{NH}_4)_3\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]	40	50	125
Chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	25	50	75

  

Constituants	Minimum	Optimum	Maximum
Concentration en ions ferriques	.7	1	3
Concentration en ions nickel	3	5	10
Concentration en ions molybdène (VI)	0,2	.4	1
Concentration en ions citrate	33	42	104

Toutefois, en utilisant ces bains, on peut utiliser avec succès une matière anodique telle que le fer-nickel, le fer-nickel-molybdène, pourvu que l'anode soit « emballée » d'une manière classique en vue d'empêcher les boues qui se forment dans l'anode de pénétrer dans le bain. On a trouvé que pour chacun des bains des tableaux N°s 7 et 8, on préfère des anodes en molybdène du fait qu'elles n'ont pas besoin d'être « emballées » et qu'elles tendent à reformer les ions molybdène dans le bain. Toutefois, même lorsqu'on utilise une anode en molybdène, il est nécessaire d'ajouter continuellement au bain une solution de molybdate afin d'y maintenir constante à la valeur désirée la concentration en molybdate. Il est nécessaire d'ajouter continuellement au bain des solutions de nickel et de fer pour maintenir leur concentration constante à leurs valeurs respectives au cours du processus de dépôt.

La densité de courant à prévoir dans ce processus de dépôt n'est pas critique et peut, par exemple, aller de 150 à 500, de préférence 250 ampères par 10 dm<sup>2</sup> de surface de support exposée dans le bain conformément au tableau N° 8, et de 200 à 1000, et de préférence 250 ampères, dans le bain conforme au tableau N° 9. La densité de courant doit être compatible avec le bain comme on l'a expliqué précédemment, à propos du premier mode de réalisation.

#### Troisième mode de réalisation

Avec les bains de dépôt décrits précédemment, on a constaté que les diverses concentrations des constituants sont relativement difficiles à contrôler, par conséquent la vie utile du bain est quelque peu limitée et l'uniformité de la composition structurale du dépôt est difficile à maintenir. L'une des raisons principales de cette difficulté de contrôle est que la concentration en ammonium ( $\text{NH}_4$ ) diminue par suite de son évaporation à la température de travail du bain et, par conséquent, il est nécessaire de remettre constamment dans le bain de l'hydroxyde d'ammonium pour maintenir son pH à la valeur alcaline préférée. Afin de faciliter le problème de la stabilité du bain, on a trouvé qu'il est nécessaire que son pH se trouve dans la zone d'acidité allant de 3,5 à 7. Il est bien connu que tout acide ou toute base peut servir à contrôler le pH, mais l'hydroxyde de sodium NaOH et l'acide chlorhydrique HCl sont préférés. L'emploi d'hydroxyde de sodium dans le présent mode de réalisation à la place de l'hydroxyde d'ammonium qui était utilisé dans les modes de réalisation précédents supprime le problème du maintien du pH par emploi d'une base volatile et simplifie par conséquent le contrôle du bain.

En abaissant le pH du bain de la gamme alcaline à une valeur allant de 3,5 à 7 dans la gamme acide, non seulement on obtient un bain plus stable en ce qui concerne les concentrations des constituants principaux, mais, en outre, on en tire un système de dépôt entièrement nouveau. On a remarqué que différents degrés d'ionisation du citrate étaient fonction du pH du bain, de sorte que les complexes ferriques cationiques du bain varient également avec le pH. Par exemple, pour un pH de 5, les pourcentages de fer et de nickel dans le dépôt sont environ 38 et 62 % respectivement. Par ailleurs, pour un pH de 6, les pourcentages de fer et de nickel dans le dépôt sont environ 18 et 82 % respectivement. Dans les bains des modes de réalisation qui précèdent, le nickel était déposé à partir du complexe amine et également du complexe citrate, le rapport de ces complexes qui atteignaient la cathode déterminant la composition et la structure du dépôt magnétique. Au contraire, dans le bain selon le troisième mode de réalisation, ce dépôt se produit principalement à partir du complexe citrate du fait que la concentration en ammonium ( $\text{NH}_4$ ) est très faible, même quand on utilise comme base l'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).



On préfère également ajouter un agent mouillant, par exemple du lauryle-sulfate de sodium ( $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ) pour abaisser la tension superficielle de l'électrolyte et faciliter le mouillage de la cathode, permettant ainsi la libération des gaz inclus dans le dépôt et une amélioration de ces propriétés magnétiques.

On représente au tableau N° 10 ci-dessous un tel bain électrolytique amélioré qui comporte des concentrations préférées des constituants. Ce tableau montre les concentrations en ions constituants et en composés de manière similaire à ceux des tableaux 40 qui précèdent.

Tableau N° 10

Composés	Minimum	Optimum	Maximum
Chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	2	4	8
Chlorure de nickel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	15	20	40
Citrate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_3\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )	40	70	120
Chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$	30	50	70
Lauryle-sulfate de sodium $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$	0.04	0.05	0.1
pH (addition d'hydroxyde de sodium)	3.5	6	7

  

Constituants	Minimum	Optimum	Maximum
ions ferriques	4	8	2
ions de nickel	3	4.9	10

Après préparation du bain électrolytique qu'on vient de décrire, dans lequel les concentrations des constituants ont les valeurs données au tableau N° 9, son pH est réglé à une valeur comprise entre 3,5 et 7, de préférence 6, par addition d'une quantité appropriée d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$ . Même si le bain peut être utilisé avec succès à la température ambiante ordinaire, on règle de préférence sa température à 90° C environ. Dans la suite, le bain est introduit dans un récipient classique d'électrolyse en acier garni de caoutchouc ou autre récipient inerte équivalent.

Le support sur lequel peut être formé le dépôt électrolytique peut, comme dans les modes de réalisation qui précèdent, être constitué par des matières conductrices différentes, telles que des alliages de cuivre, d'argent, d'aluminium, de laiton, de bronze, etc., ou par l'un quelconque des éléments conducteurs connus de l'électricité. La forme matérielle ou la configuration de surface du support n'est pas critique et peut être tubulaire, toroïdale, plane, en forme de tige ou en forme de ruban. En fait, le support peut même être une pellicule conductrice extrêmement mince, mécaniquement supportée par une matière isolante telle que le verre, la matière plastique, la céramique ou matières analogues. On préfère toutefois que le support ait la forme d'un tube creux en forme de fil en bronze phosphoreux, ayant un diamètre d'environ 4/10 de millimètre et un diamètre interne d'environ 2/10 de millimètre.

On préfère également que le support tubulaire soit d'abord muni de plusieurs saignées ayant sensiblement la forme d'un V, équidistantes les unes des autres, disposées hélicoïdalement sur la périphérie du support et ayant une profondeur d'environ 6/100 de millimètre, un espacement d'environ 2/1000 et un pas d'environ 60°.

Le choix de la matière anodique ne peut s'effectuer arbitrairement. Toutefois, on peut utiliser des anodes en platine ou en fer-nickel pourvu que les boues qui se forment sur l'anode en fer-nickel ne pénètrent pas dans la solution. Comme la concentration des autres composés qui constituent le bain diminue au cours du processus de dépôt quand on utilise des anodes en platine, il est également souhaitable en général d'ajouter continuellement au bain des solutions des composés pour en recharger le contenu ionique dans la proportion où les divers composés en question y contribuent. On peut utiliser une anode fer-nickel pour recharger le bain en sels ainsi épuisés.

La densité de courant appliqué dans le processus de dépôt n'est pas critique et peut, par exemple, aller de 250 à 1000 (de préférence 500) ampères par 10 dm<sup>2</sup> de support exposé dans le bain. La densité de courant détermine principalement la vitesse de dépôt des ions métalliques sur la cathode et affecte également la vitesse de diffusion dans la pellicule cathodique, laquelle a une influence sur la vitesse de dépôt des espèces qui doivent être en équilibre avec les

complexes jouant un rôle de réserve. Par conséquent, les constituants du bain tels que les fournissent chacun des composés qu'il comporte, et la densité de courant du processus doivent être compatibles et, par conséquent, la densité de courant ne peut être choisie arbitrairement. Comme cette densité est un des facteurs principaux qui détermine la composition et la structure du dépôt, il est généralement nécessaire de modifier la structure de dépôt pour permettre l'emploi d'une densité de courant particulière.

On a observé que le revêtement ferromagnétique déposé à partir du présent bain n'a réellement aucune direction privilégiée d'aimantation en lui-même lorsqu'il est déposé sur une surface à surfaces unies. Au contraire, lorsqu'il est déposé sur un support comportant plusieurs micro-saignées formées sur sa surface périphérique comme on vient de le décrire, on a constaté que le dispositif magnétique possède des caractéristiques magnétiques très supérieures à l'un quelconque de ceux qui ont été décrits dans les dispositifs magnétiques de mémoire du type à torsion auxquels on s'est référé précédemment. Bien que le phénomène exact ne soit pas complètement éclairci, on pense que les caractéristiques magnétiques très améliorées peuvent principalement être attribuées à des caractéristiques d'alignement plus facile au sein du cristal d'un tel dépôt grâce aux saignées du support.

#### REVENDEICATION

Bain électrolytique aqueux pour la production d'un revêtement ferromagnétique par un processus de dépôt sur un support électroconducteur formant la cathode, le bain comprenant des ions fer et nickel comme constituants essentiels et un agent de formation d'ions complexes, caractérisé en ce que les ions fer ont une concentration comprise entre 0,4 et 16 g/l et les ions nickel entre 3 et 10 g/l, le pH du bain se situant entre 3,5 et 9,5.

#### SOUS-REVENDEICATIONS

1. Bain selon la revendication, comprenant comme constituant supplémentaire le molybdène, caractérisé en ce que ce molybdène est présent en une concentration allant de 0,1 à 1 g/l.

2. Bain selon la revendication et la sous-revendication 1, caractérisé en ce que les ions fer sont ferreux et/ou ferriques.

3. Bain selon la revendication et la sous-revendication 2, caractérisé en ce que l'agent de formation d'ions complexes est un citrate.

4. Bain selon la revendication et les sous-revendications 2 et 3, caractérisé en ce que les ions citrate sont présents en une concentration de 88 à 113 g/l dans le bain, qui contient des ions ferreux ou des ions ferreux et ferriques.

5. Bain selon la revendication et les sous-revendications 2 et 3, caractérisé en ce que les ions citrate sont présents en une concentration de 33 à 104 g/l dans le bain, qui contient des ions ferriques.

6. Bain selon la revendication et la sous-revendication 2, caractérisé par la présence d'un agent additif permettant le dépôt à un potentiel plus faible.

7. Bain selon la revendication et les sous-revendications 2 et 6, caractérisé en ce que l'agent additif est de la thio-urée.

8. Bain selon la revendication et les sous-revendications 2 et 3, caractérisé par la présence d'un agent mouillant.

9. Bain selon la revendication et les sous-revendications 2, 3 et 8, caractérisé en ce que l'agent mouillant est du lauryl-sulfate de sodium.

10. Bain selon la revendication et les sous-revendications 2, 3, 8 et 9, caractérisé en ce que le lauryl-sulfate de sodium est en une concentration de l'ordre de 0,05 g/l.

The National Cash Register Company

Mandataire: « National » Registrierkassen AG, Zurich